

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 FÉVRIER 1916.

PRÉSIDENTE DE MM. ED. PERRIER ET D'ARSONVAL.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la présence dans les sucres industriels de réducteurs autres que le sucre interverti.* Note de M. L. MAQUENNE.

Les sucres industriels bruts, et même la plupart des sucres raffinés, renferment encore une petite quantité de substances réductrices dont on peut reconnaître la présence au moyen de la liqueur cupropotassique. *A priori* on pourrait croire que ces substances réductrices sont entièrement formées de sucre interverti, provenant de la plante qui a servi de matière première ou résultant de l'attaque du saccharose par la chaleur, l'acidité éventuelle des jus, ou enfin les organismes sécréteurs d'invertine dont les germes ont pu être apportés au cours de la fabrication, du magasinage ou des transports. On a signalé sur les sucres de cannes l'existence de nombreuses espèces microbiennes <sup>(1)</sup>, et nous-même avons eu l'occasion d'y constater expérimentalement la présence de sucrase, assez active pour produire un effet sensible une heure seulement après leur dissolution, à la température ordinaire.

Il est certain que le sucre interverti, pur ou mélangé avec un excès de de l'un de ses composants, fait partie des impuretés réductrices que renferme le sucre ordinaire, mais rien ne prouve qu'il n'y est pas accompagné d'autres substances capables d'agir comme lui, avec plus ou moins d'intensité, sur le réactif cuivrique. Cela est même fort probable, car on sait que les mélasses renferment une quantité de non-sucre organique qui nécessai-

---

<sup>(1)</sup> *The bacterian Flora of Hawaiian Sugars*, Honolulu, 1909.



rement doit être attaqué par tous les agents d'oxydation : le saccharose lui-même réduit les solutions alcalines de cuivre sans paraître s'hydrolyser au préalable.

Un certain nombre d'observations tendent d'ailleurs à appuyer cette manière de voir : la fermentation alcoolique, par exemple, n'arrive jamais à faire disparaître la totalité des réducteurs dosés dans la mélasse par les procédés habituels, et le chauffage avec l'acide chlorhydrique, voire même la simple ébullition, augmente le pouvoir réducteur des vinasses résiduelles, qui pourtant ne contiennent plus de saccharose. On explique ces faits en admettant que la fermentation n'est pas complète, que le liquide soumis à l'action de la levure renferme des sucres non fermentescibles, tels que le glucose, préexistants ou formés par isomérisation du glucose au moment du chaulage des jus, ou enfin qu'il se trouve à côté du saccharose quelque autre polyose ou glucoside faiblement réducteur comme lui. Toutes ces hypothèses étant également admissibles, il ne paraît pas qu'on puisse actuellement résoudre la question d'une manière définitive ; il n'en résulte pas moins que dans les mélasses il faut admettre la présence de corps réducteurs autres que le sucre inverti, corps réducteurs qui ne sont pas éliminables par les procédés ordinaires de défécation et qui ne sont pas fermentescibles. Nous avons reconnu, ce qui, croyons-nous, n'a pas encore été signalé, que ces mêmes principes réducteurs se retrouvent jusque dans les sucres cristallisés et raffinés, en proportion même plus forte que dans les produits bruts, si l'on compare cette proportion à celle de l'inverti qui les accompagne. Il suffit pour s'en convaincre d'appliquer à ces produits les méthodes d'analyse que nous avons décrites dans notre précédente Communication <sup>(1)</sup>.

Admettons, ce qui est très vraisemblable, que ces substances réductrices indéterminées agissent sur la liqueur cuivrique à la manière du saccharose plutôt qu'à celle des sucres réducteurs proprement dits, c'est-à-dire que leur activité croisse avec la température plus vite que celle de l'inverti ; on devra nécessairement trouver un dosage de réducteurs d'autant plus élevé que la température est plus haute, donc plus fort à l'ébullition qu'à 65°. C'est en effet ce qui a lieu, comme on va le voir dans les exemples qui suivent.

Remarquons d'abord que les mélanges artificiels de saccharose pur et d'inverti pur se comportent d'une façon tout à fait normale et que leur

---

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 207.



analyse permet de retrouver, avec toute la précision désirable, la quantité d'inverti qu'on avait intentionnellement ajoutée au sucre.

Inverti ajouté pour 100.	Inverti retrouvé pour 100		
	à 65°.	à 100°.	à l'ébull.
0,01 .....	0,010	0,011	0,012
0,11 .....	0,109	0,107	0,111
0,21 .....	0,209	0,207	0,210

La concordance est aussi bonne que possible et l'on peut dire que la méthode est exacte quand il s'agit de produits purs. C'est là le but que nous nous étions proposé d'atteindre en entreprenant ce travail; mais le résultat est tout autre quand, au lieu de produits purs, on emploie des sucres industriels qui renferment encore un très léger résidu de matières organiques étrangères: le dosage à l'ébullition donne alors des nombres sensiblement plus forts que le dosage à 65°, et il arrive même que le dosage à l'ébullition signale la présence de corps réducteurs alors que le dosage à 65° n'en accuse aucune trace.

C'est ce qui ressort nettement du Tableau suivant :

	Réducteurs pour 100 (en inverti)	
	à 65°.	à l'ébull.
Sucre de cannes roux.....	1,66	1,79
» autre échantillon.....	1,01	1,07
Sucre de betteraves roux.....	0,100	0,102
» autre échantillon....	0,084	0,096
» blanc.....	0,004	0,010
Sucre raffiné ordinaire.....	0,003	0,012
Le même recristallisé, premier jet.....	0,000	0,010
» deuxième jet.....	0,018	0,021
Le même recristallisé deux fois.....	0,000	0,004
Sucre raffiné en tablettes.....	0,000	0,004
Le même recristallisé.....	0,000	0,000

Si l'on admet, ce qui est infiniment probable, que la plus grande partie de la réduction observée à basse température est due à l'inverti, la différence entre les deux dosages exprime approximativement la quantité des principes réducteurs secondaires en question, sans doute un peu atténuée parce que leur action sur le réactif cuivrique n'est pas rigoureusement nulle à 65°. Le dosage de l'inverti s'en trouve du même coup un peu renforcé, mais il faut bien remarquer que la recherche de l'absolu est ici illu-



soire, les résultats trouvés dépendant du choix des températures qui sont arbitraires. Le seul fait qui apparaisse comme absolument certain, c'est que la proportion des matières réductrices trouvées à l'ébullition, c'est-à-dire vers  $103^{\circ}$ - $104^{\circ}$ , surpasse celle que donne le chauffage à  $65^{\circ}$ , ce qui prouve que les sucres industriels renferment des réducteurs autres que l'inverti, ses composants ou leurs analogues.

Le poids de ces principes réducteurs autres que l'inverti est naturellement plus fort chez les sucres qui contiennent beaucoup de ce dernier que chez ceux qui en renferment moins, mais le rapport entre ces deux quantités croît à mesure que la pureté du sucre augmente, à ce point qu'il se trouve égal à trois environ dans les raffinés ordinaires et devient même infini dans les sucres commerciaux les plus purs, qui ne contiennent plus d'inverti, mais renferment encore un peu de réducteurs décelables à l'ébullition. Ceux-ci, contrairement à tout ce qu'on aurait pu supposer *a priori*, sont donc plus difficiles à éliminer que l'inverti. Faut-il voir dans cette persistance un phénomène d'adhésion moléculaire semblable à un effet de teinture ou supposer que ces réducteurs proviennent d'une altération subséquente du saccharose lui-même, s'effectuant sans hydrolyse préalable ? Nous ne saurions le dire, mais ce qu'il est permis d'affirmer, c'est que pour bien définir un sucre déjà très raffiné il ne suffit pas, comme on pourrait le croire, d'y doser seulement l'inverti par un chauffage de 10 minutes à  $65^{\circ}$ ; il faut aussi le soumettre à l'essai de 3 minutes à l'ébullition, et c'est même par là qu'il convient de commencer son étude, car s'il ne réduit pas plus à l'ébullition qu'un égal poids de sucre pur ou n'accuse par rapport à celui-ci qu'un pouvoir réducteur supplémentaire de quelques cent-millièmes seulement, on peut être certain qu'il ne réduirait pas davantage que le même sucre pur à  $65^{\circ}$  et que par conséquent il ne renferme pas d'inverti : l'essai à basse température est dans ces conditions à peu près inutile.

Lorsque les produits sucriers sont destinés à la distillerie il n'en est plus de même. Les seules substances qu'il importe alors de connaître sont le saccharose, toujours possible à déterminer exactement par polarisation, et l'inverti, avec ou sans excès de glucose ou de lévulose; le dosage à  $65^{\circ}$ , qui permet de soustraire à la réduction la plus grande partie des réducteurs non fermentescibles, est dans ce cas tout indiqué. Encore ses indications seront-elles généralement, comme nous l'avons dit plus haut, plus ou moins majorées, l'influence de ces réducteurs secondaires, si l'on en juge par celle du saccharose, ne pouvant être absolument nulle, même à basse température.



On peut donc dire que si la méthode à l'ébullition intéresse particulièrement la sucrerie et la raffinerie, en faisant connaître le degré d'avancement des opérations qui ont pour but de purifier le sucre, la méthode à 65° intéresse surtout la distillerie. Ici la difficulté est plus grande parce que les produits sont moins purs et c'est sans doute parce que les analyses ont été le plus souvent faites à l'ébullition qu'on a été conduit à dire que les vinasses renferment encore une quantité relativement importante de composés réducteurs, envisagés à tort comme sucres fermentescibles. En fait, il est impossible de doser rigoureusement ceux-ci quand ils sont mélangés à des réducteurs secondaires, mais la méthode à basse température est la seule qui permette de s'approcher de la vérité et c'est pour cela qu'elle doit, dans ce cas, être préférée à toute autre.

Les mêmes procédés d'investigation peuvent servir à se rendre compte de la plus ou moins bonne conservation des sucres cristallisés. On admet généralement que le saccharose s'altère avec le temps, sous des influences encore mal déterminées; nous avons eu occasion, à ce propos, d'examiner trois échantillons de sucre de betteraves en grains provenant de la sucrerie de Selzaete (Belgique), qui nous ont été communiqués par M. Pellet, et qui sont actuellement âgés de 22 ans. Considérés comme à peu près purs au début, ces trois échantillons renferment aujourd'hui :

	Réducteurs pour 100	
	à 65°.	à l'ébull.
Sucre n° 1.....	0,070	0,074
» 2.....	0,005	0,012
» 3.....	0,000	0,027

Ces résultats sont intéressants parce qu'ils nous montrent que l'altération des sucres peut s'effectuer dans deux sens absolument différents. Les réducteurs du n° 1 sont presque exclusivement composés d'inverti, en proportion telle qu'il est impossible de supposer qu'ils s'y trouvaient primitivement; le n° 2 a une composition assez banale, qui ne s'écarte guère de celle des sucres mécaniques du commerce; le n° 3, enfin, ne renferme pas trace d'inverti, ce qui est la meilleure preuve qu'il n'en a jamais contenu et n'en a pas formé; mais, en revanche, il s'y trouve une quantité de réducteurs secondaires sensiblement plus grande que celle qu'on rencontre d'ordinaire dans les sucres très purifiés. Si ces réducteurs secondaires n'y préexistaient pas, on pourrait conclure de là qu'ils sont susceptibles, comme l'inverti, de prendre naissance à la suite d'une transformation indéterminée



du sucre : mais on ne saurait affirmer, c'est une question qui se pose et qu'on ne peut élucider actuellement. Ce qu'il y a de certain, c'est que la production d'inverti n'est pas une conséquence fatale de l'action du temps sur le saccharose, donc que celui-ci, dans certaines circonstances au moins, est incapable d'autohydrolyse. L'observation de ce fait porte à croire que, moyennant certaines précautions, dont la principale est sans doute la préservation de toute trace d'acide et d'humidité, le sucre pur doit pouvoir se conserver indéfiniment sans altération. D'ailleurs, les sucres 2 et 3, malgré leur grand âge, sont encore très en dessous de la limite 0,05 pour 100 que les chimistes allemands assignent à la richesse en réducteurs des sucres qu'ils considèrent comme purs; c'est dire que leur conservation a été aussi bonne que possible.

Toutes ces recherches ont été effectuées par comparaison avec un sucre en grains de betteraves très pur que M. Pellet a bien voulu faire fabriquer dans une de nos grandes usines spécialement pour cet usage; nous sommes heureux de pouvoir lui en exprimer ici nos bien vifs remerciements.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'électrodynamique des milieux diélectriques.*

Note de M. **PIERRE DUHEM.**

1. Soient, dans un milieu diélectrique isotrope, homogène et immobile,  $K$  le coefficient de polarisation;  $X, Y, Z$  les composantes du champ électrostatique;  $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$  les composantes du champ électrodynamique et électromagnétique;  $\xi, \eta, \zeta$  les composantes du champ électrique total;  $A, B, C$  les composantes de la polarisation diélectrique. Entre ces diverses grandeurs, nous avons les relations

$$(1) \quad \xi = X + \mathfrak{X}, \quad \eta = Y + \mathfrak{Y}, \quad \zeta = Z + \mathfrak{Z},$$

$$(2) \quad A = K\xi, \quad B = K\eta, \quad C = K\zeta.$$

On sait que la polarisation ( $A, B, C$ ) équivaut à une certaine distribution électrique fictive; de cette distribution fictive, la densité  $E$  au point  $(x, y, z)$  aurait pour valeur

$$(3) \quad E = - \left( \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

ou bien, en vertu des égalités (2),

$$(4) \quad E = -K \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right).$$



Soit  $W$  la fonction potentielle électrostatique totale du système, système qui peut contenir non seulement le diélectrique que nous étudions, mais encore d'autres corps, conducteurs ou diélectriques. Nous savons qu'au point considéré la densité fictive  $E$  est liée à la fonction potentielle  $W$  par la relation de Poisson

$$(5) \quad 4\pi E = -\Delta W.$$

Les équations (4) et (5) nous donnent donc la relation fondamentale

$$(6) \quad 4\pi K \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) = \Delta W.$$

2. Cette relation peut se mettre sous diverses autres formes.

Si  $\varepsilon$  désigne la constante des actions électrostatiques, on a

$$(7) \quad X = -\varepsilon \frac{\partial W}{\partial x}, \quad Y = -\varepsilon \frac{\partial W}{\partial y}, \quad Z = -\varepsilon \frac{\partial W}{\partial z},$$

en sorte que l'égalité (6) peut s'écrire

$$(8) \quad 4\pi \varepsilon K \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) = - \left( \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right).$$

Si nous désignons par  $D = 1 + 4\pi \varepsilon K$  le pouvoir inducteur spécifique du diélectrique, les égalités (1) et (8) donnent

$$(9) \quad D \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \right) = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}.$$

Les égalités (8) et (9) peuvent être regardées comme deux autres formes de la relation (6).

3. Soient  $k$  la constante de Hemholtz,  $\frac{a^2}{2}$  la constante des actions électrodynamiques,  $\mu$  la perméabilité du milieu diélectrique considéré. Les courants de déplacement longitudinaux s'y propagent avec une vitesse  $L$  et les courants transversaux avec une vitesse  $T$ . On sait que

$$(10) \quad L^2 = \frac{1 + 4\pi \varepsilon K}{2\pi a^2 k K} = \frac{D}{2\pi a^2 k K},$$

$$(11) \quad T^2 = \frac{1}{2\pi a^2 \mu K}.$$

Au sein du diélectrique considéré, un champ quelconque peut toujours



être mis sous la forme

$$(12) \quad \begin{cases} \xi = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial y}, \\ \eta = -\frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial z}, \\ \zeta = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x}. \end{cases}$$

La fonction  $\Phi$  vérifie l'équation

$$(13) \quad L^2 \Delta \Phi - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0.$$

Les fonctions  $P, Q, R$  vérifient la relation

$$(14) \quad \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z} = 0$$

et trois équations dont la première est

$$(15) \quad T^2 \Delta P - \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = 0.$$

Les équations (12) donnent

$$(16) \quad \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = -\Delta \Phi.$$

Moyennant cette égalité (16), la relation fondamentale (6) devient

$$(17) \quad \Delta W = -4\pi K \Delta \Phi.$$

Cette dernière égalité est encore susceptible d'une autre forme plus simple. On sait qu'au sein d'un milieu diélectrique, la fonction potentielle  $W$  vérifie l'équation

$$(18) \quad L^2 \Delta W - \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = 0,$$

toute semblable à l'équation (13). Les équations (13), (17) et (18) donnent donc la relation

$$(19) \quad \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = -4\pi K \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}.$$

4. Cette relation entraîne une conséquence qui doit être vérifiée à la surface de séparation de deux diélectriques distincts 1 et 2. On sait que la fonction potentielle électrostatique  $W$  n'éprouve aucune variation brusque



lorsqu'on traverse une telle surface; dès lors, il en doit être de même du produit  $K \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}$ . Cette condition se doit joindre aux conditions bien connues que vérifient, au passage d'une telle surface, les composantes du champ électrique total et les composantes du champ magnétique.

5. Les relations qui viennent d'être obtenues peuvent être utilisées dans l'étude d'un grand nombre de questions d'Électrodynamique. Contentons-nous d'en citer deux exemples.

Supposons qu'à la surface plane de séparation de deux milieux diélectriques, on veuille étudier la réflexion et la réfraction des ondes électromagnétiques planes. Dans certains cas, les conditions que le champ électrique total et le champ magnétique doivent vérifier en tout point de la surface de séparation ne donnent pas autant d'équations qu'il y a d'inconnues à évaluer; la solution paraît indéterminée.

Pour lever cette indétermination, nous nous étions avisé autrefois d'adjoindre, aux conditions connues, l'hypothèse suivante : la composante, parallèle à la surface de séparation, du champ longitudinal, ne varie pas d'une manière discontinue quand on traverse la surface de séparation. Nous avons obtenu, par là, des formules que nous avons publiées sans démonstration (<sup>1</sup>).

L'hypothèse que nous avons proposée n'est pas acceptable. S'il s'agit de vibrations pendulaires, comme nous le supposions, ce n'est pas la composante, parallèle à la surface de séparation, du champ électrique longitudinal qui varie d'une manière continue; c'est le produit de cette composante par le coefficient de polarisation diélectrique du milieu.

En même temps qu'on est amené à rejeter l'hypothèse que nous avons adoptée, on obtient la relation qui doit remplacer cette hypothèse et déterminer le problème. La solution s'obtient sans peine par la voie que nous avons suivie, mais elle se traduit par des formules un peu plus compliquées que celles que nous avons publiées.

6. En un point quelconque de la surface  $S_{12}$  qui sépare deux diélectriques 1 et 2, désignons par  $\theta$  une direction tangente à cette surface.

---

(<sup>1</sup>) *Sur la théorie électrodynamique de Helmholtz et la théorie électromagnétique de la lumière* (Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, 2<sup>e</sup> série, t. 5, 1901, p. 227).



La proposition établie au n° 4 nous apprend qu'on a, en tout point de la surface  $S_{12}$ ,

$$(20) \quad K_1 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \cos(\theta, x) + \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} \cos(\theta, y) + \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} \cos(\theta, z) \right] \\ = K_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} \cos(\theta, x) + \frac{\partial \Phi_2}{\partial y} \cos(\theta, y) + \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} \cos(\theta, z) \right].$$

D'autre part, on sait qu'on a, au même point, l'égalité

$$(21) \quad \xi_1 \cos(\theta, x) + \eta_1 \cos(\theta, y) + \zeta_1 \cos(\theta, z) \\ = \xi_2 \cos(\theta, x) + \eta_2 \cos(\theta, y) + \zeta_2 \cos(\theta, z).$$

Si, dans chacun des deux diélectriques, le champ était purement longitudinal, on aurait

$$\xi = -\frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad \eta = -\frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad \zeta = -\frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

et l'égalité (21) deviendrait

$$(22) \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \cos(\theta, x) + \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} \cos(\theta, y) + \frac{\partial \Phi_1}{\partial z} \cos(\theta, z) \\ = \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} \cos(\theta, x) + \frac{\partial \Phi_2}{\partial y} \cos(\theta, y) + \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} \cos(\theta, z).$$

Cette égalité, qui devrait avoir lieu quel que soit  $t$ , serait en général incompatible avec l'égalité (21).

Donc, en général, dans un milieu formé de deux ou de plusieurs diélectriques, le champ électrique ne saurait être purement longitudinal.

Dans un Mémoire qui s'imprime en ce moment aux *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, nous avons indiqué comment se devrait traiter le problème de la résonance électrique, dans un système contenant plusieurs diélectriques, si l'on supposait purement longitudinal le champ électrique au sein du système. Si l'on considère exclusivement les équations que doit vérifier le champ électrique total, sans porter son attention sur le champ électrostatique et sur le champ électrodynamique dont il provient, la supposition est parfaitement légitime. Elle cesse de l'être si l'on tient compte des considérations développées par la présente Note.

Des considérations analogues peuvent être présentées au sujet des conducteurs métalliques; mais au lieu de conduire à des relations rigoureuses, elles donnent seulement des relations rapprochées.



M. GEORGES LEMOINE fait hommage à l'Académie d'une Notice biographique sur M. le Dr Dionis des Carrières qu'il a publiée dans le *Bulletin des Sciences historiques et naturelles de l'Yonne* (1915).

M. le Dr Dionis des Carrières (1825-1915) était médecin à Auxerre où il avait une situation considérable. Au point de vue scientifique son nom mérite d'être conservé : on lui doit en effet la démonstration rigoureuse de la propagation de la fièvre typhoïde par les eaux potables à l'occasion d'épidémies survenues en 1882 et 1883.

Il en a déduit la nécessité d'un *périmètre de protection* pour les sources destinées à l'alimentation : c'est à la suite de ses recherches qu'on a installé un service spécial pour garantir de toute contagion les eaux amenées à Paris, en particulier celles des sources de la Vanne. Ainsi s'est trouvée complétée l'œuvre de Belgrand : cet éminent ingénieur était mort dès 1878 ; tout en se préoccupant beaucoup de la transmission des épidémies cholériques par les eaux, il avait négligé la question des périmètres de protection parce que de son temps les expériences concluantes étaient très rares.

M. le Dr Dionis des Carrières était le petit-neveu d'un membre associé de l'ancienne Académie des Sciences, Dionis du Séjour (1734-1794) qui, tout en étant Conseiller au Parlement de Paris, s'occupait beaucoup d'Astronomie et de Mathématiques.

M. A. LAVERAN fait hommage à l'Académie du Tome VIII du *Bulletin de la Société de Pathologie exotique*.

### CORRESPONDANCE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une extension de l'intégrale de M. Denjoy.*

Note de M. A. KHINTCHINE, présentée par M. Hadamard.

Le but de la présente Note est de donner une définition de l'intégrale un peu plus générale que celle de M. Denjoy <sup>(1)</sup>.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 859.



1. A cet effet, rappelons le troisième principe de construction de l'intégrale donnée par M. Denjoy. Soient  $\mathcal{Q}$  un ensemble parfait quelconque situé dans l'intervalle  $[a, b]$  et  $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n, \dots$  les intervalles contigus de  $\mathcal{Q}$  dans  $[a, b]$ .

Les intégrales de la fonction  $f(x)$  étant calculées pour tous les  $\delta_i$ , soit  $\omega_i$  la borne supérieure des nombres

$$\left| \int_{\delta'_i} f(x) dx \right|$$

lorsque  $\delta'_i$  est intérieur à  $\delta_i$ . Si la fonction  $f(x)$  est sommable dans  $\mathcal{Q}$  et si, de plus, la série  $S = \sum \omega_i$  est convergente, on pose

$$(1) \quad \int_a^b f(x) dx = (\mathcal{L}) \int_{\mathcal{Q}} f(x) dx + \sum_{i=1}^{\infty} \int_{\delta_i} f(x) dx = (\mathcal{L}) \int_{\mathcal{Q}} f(x) dx + s,$$

où  $(\mathcal{L}) \int$  désigne l'intégrale au sens de M. Lebesgue.

Pour que l'égalité (1) ait un sens précis, il ne faut que la convergence absolue de la série du second membre; ainsi le procédé de M. Denjoy peut être applicable sans que la condition plus restrictive de la convergence de la série  $S$  soit remplie. Mais, comme on le voit aisément, en omettant cette condition, nous ne pouvons pas, en général, être assurés que la fonction obtenue comme intégrale indéfinie sera une fonction primitive, c'est-à-dire qu'elle aura presque partout une dérivée égale à  $f(x)$ . Ainsi la question se pose de savoir si la convergence de  $S$ , qui donne une condition suffisante pour que le procédé de M. Denjoy conduise à une fonction primitive, est en même temps nécessaire? Une analyse assez simple montre que non. En effet, nous allons remplacer cette condition par une plus générale, qui sera nécessaire et suffisante.

A cet effet, soient  $M$  un point quelconque de  $\mathcal{Q}$  et  $d_n$  la distance entre  $M$  et l'extrémité de  $\delta_n$  la plus rapprochée de  $M$ . Si l'on a

$$\lim_{d_n=0} \frac{\omega_n}{d_n} = 0,$$

nous dirons que *les intégrales s'annulent asymptotiquement sur  $\mathcal{Q}$  au point  $M$* . En conservant tous les autres principes de construction de l'intégrale donnés par M. Denjoy, nous remplacerons le principe déjà cité par la règle suivante : « Si  $f(x)$  est sommable dans  $\mathcal{Q}$ , si la série  $s$  qui figure dans (1) converge et si, de plus, les intégrales s'annulent asymptotiquement sur  $\mathcal{Q}$  en presque tout point de  $\mathcal{Q}$ , on pose l'égalité (1). »



La modification tout à fait analogue de la troisième condition d'intégrabilité de la fonction  $f(x)$  est alors naturelle : quel que soit l'ensemble parfait  $\mathcal{Q}$ , il doit exister une portion  $\pi$  de  $\mathcal{Q}$  telle qu'en désignant par  $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n, \dots$  les intervalles contigus de  $\pi$  : 1° la série  $\tau$  converge, et 2° les intégrales s'annulent asymptotiquement sur  $\pi$  en presque tout point de  $\pi$ .

Nous allons montrer que l'intégrale indéfinie obtenue par notre définition a pour dérivée  $f(x)$  presque partout. Soit  $\mathcal{F}(x)$  cette intégrale. Soit  $E$  un ensemble mesurable quelconque de mesure non nulle. Il est bien connu qu'on peut alors assigner un ensemble parfait  $\mathcal{Q}$  possédant les propriétés suivantes :

- 1° Tout point de  $\mathcal{Q}$  appartient à  $E$ ;
- 2° Tout intervalle contenant un point de  $\mathcal{Q}$  (les extrémités exclues) en contient un ensemble de mesure non nulle.

On peut aussi assigner une portion  $\pi$  de  $\mathcal{Q}$  possédant les propriétés suivantes :

- 1°  $f(x)$  est sommable dans  $\pi$ ;
- 2° Si l'on désigne par  $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n, \dots$  les intervalles contigus de  $\pi$ , la série (3) converge;

3° Les intégrales s'annulent asymptotiquement sur  $\pi$  en presque tout point de  $\pi$ . Considérons la fonction continue  $\mathcal{F}_1(x)$ , égale à  $\mathcal{F}(x)$  dans  $\pi$  et linéaire dans les  $\delta_i$ . Considérons d'autre part la fonction  $f_1(x)$ , égale à  $f(x)$  dans  $\pi$  et à  $\mathcal{F}'_1(x)$  en dehors de  $\pi$ . On démontre que  $f_1(x)$  est sommable dans tout l'intervalle entre les extrémités de  $\pi$  et que son intégrale de M. Lebesgue est la fonction  $\mathcal{F}_1(x)$ . Il en résulte que l'on a

$$\mathcal{F}'_1(x) = f_1(x) = f(x)$$

presque partout dans  $\pi$ . De l'autre côté, en se rappelant que les intégrales s'annulent asymptotiquement sur  $\pi$  en presque tout point de  $\pi$  il est aisé de voir que la fonction  $\Psi(x) = \mathcal{F}(x) - \mathcal{F}_1(x)$  a une dérivée nulle presque partout dans  $\pi$ .  $E$  étant un ensemble quelconque de mesure non nulle, le théorème est évidemment démontré.

Notre condition suffisante est aussi nécessaire. En effet, supposons pour un instant que les intégrales ne s'annulent pas asymptotiquement en presque tout point de  $\pi$  et considérons la fonction  $f_2(x)$  égale à  $f(x)$  dans  $\pi$  et à zéro en dehors de  $\pi$ . Soit  $\mathcal{F}_2(x)$  l'intégrale de M. Lebesgue de  $f_2(x)$ . Alors on a  $\mathcal{F}'_2(x) = f_2(x) = f(x)$  presque partout dans  $\pi$ . D'autre part, la fonction  $\mathcal{F}_2(x)$  étant constante dans tout intervalle contigu de  $\pi$ , si l'on désigne par  $\varphi(x)$  la fonction  $\mathcal{F}(x) - \mathcal{F}_2(x)$  nous aurons  $\varphi'(x) \neq 0$  en presque tout



point de  $\pi$  où les intégrales ne s'annulent pas asymptotiquement sur  $\pi$ , ce qui démontre l'affirmation.

Toute fonction intégrable au sens de M. Denjoy est intégrable à notre sens. Au contraire, il est aisé de construire des fonctions intégrables au sens indiqué plus haut mais non totalement. Soit, par exemple,  $\mathcal{Q}$  un ensemble parfait de mesure nulle situé dans le segment  $[0, 1]$ . Considérons une fonction continue  $\mathcal{F}(x)$  égale à zéro dans  $\mathcal{Q}$  et absolument continue dans tout intervalle contigu de  $\mathcal{Q}$ , et choisissons les valeurs de  $\mathcal{F}(x)$  de sorte que la série des oscillations de  $\mathcal{F}(x)$  dans les intervalles contigus de  $\mathcal{Q}$  soit divergente dans tout intervalle situé dans  $[0, 1]$ . Alors toute fonction  $f(x)$ , égale à  $\mathcal{F}'(x)$  en tout point où cette dérivée existe, satisfait, comme on le voit aisément, à la condition désirée.

2. Par analogie avec ce qui a été déjà fait pour l'intégrale de M. Denjoy [voir la Note de M. Lusin <sup>(1)</sup>] nous indiquerons la propriété caractéristique de l'intégrale indéfinie prise à notre sens.

Disons que la fonction  $\mathcal{F}(x)$  est absolument continue dans l'ensemble mesurable  $E$  si, quel que soit  $\varepsilon > 0$ , on peut assigner un nombre  $\sigma > 0$  tel que la somme des oscillations de  $\mathcal{F}(x)$  dans tout système dénombrable d'intervalles sans point commun et de longueur totale inférieure à  $\sigma$  soit inférieure à  $\varepsilon$ , l'oscillation n'étant considérée que dans l'ensemble  $E$ . Alors on a le théorème :

*Pour que la fonction  $\mathcal{F}(x)$  dérivable presque partout dans l'intervalle  $(a, b)$  soit l'intégrale indéfinie (au sens indiqué plus haut) de sa dérivée, il faut et il suffit qu'on puisse partager l'intervalle  $(a, b)$  en une infinité dénombrable d'ensembles mesurables, dans chacun desquels  $\mathcal{F}(x)$  est absolument continue.*

3. Peut-on trouver une définition plus générale de la dérivée, telle que l'intégrale indéfinie obtenue par le procédé de M. Denjoy soit toujours une primitive au sens nouveau? Voici une telle généralisation.

Nous dirons que la fonction  $\mathcal{F}(x)$  continue ou non possède une *dérivée asymptotique au point  $x_0$* , s'il existe un ensemble mesurable  $E$  de densité 1 au point  $x_0$ , tel que la limite

$$\lim_{\substack{x=x_0 \\ x \rightarrow x_0}} \frac{\mathcal{F}(x) - \mathcal{F}(x_0)}{x - x_0}$$

existe, le point  $x$  restant toujours dans  $E$ . Cette limite est, par définition, la valeur de la dérivée asymptotique au point  $x_0$ .

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. 155, 1912, p. 1475.



On voit aisément que cette définition ne peut jamais conduire à une contradiction et que les règles principales du Calcul différentiel subsistent pour la dérivée asymptotique.

THÉORÈME. — *L'intégrale indéfinie obtenue par le procédé Denjoy a la fonction à intégrer* (en général, non totalisable et non intégrable au sens indiqué plus haut) *pour dérivée asymptotique presque partout* <sup>(1)</sup>.

PHYSIQUE. — *Étude de l'effet Volta par la radioactivité induite : constatation de deux faits nouveaux.* Note de MM. ED. SARASIN et TH. TOMMASINA.

En poursuivant l'étude de l'*effet Volta* à l'aide de la radioactivité induite, dont les premiers résultats ont été décrits dans une Note <sup>(2)</sup> que nous avons eu l'honneur de présenter à l'Académie, nous venons de constater deux faits nouveaux. Ces faits, complétant les précédents, nous ont permis de fournir aux physiciens un dispositif très sensible avec lequel on peut étudier directement soit le cas des électrodes séparées par de l'air, soit celui des électrodes en contact et de comparer leur effet à un effet analogue dû à la seule action d'un élément de pile. Nous croyons pouvoir affirmer qu'on a là l'appareil expérimental longtemps cherché pour résoudre la question la plus importante de la théorie de la pile, à savoir si l'hypothèse de l'action chimique doit remplacer celle du potentiel spécifique ou *vice versa*, ou bien si les deux actions peuvent ou doivent coexister.

Notre dispositif est celui décrit dans la Note précédente, avec quelques modifications que nous allons indiquer.

C'est donc un électroscope à feuilles d'aluminium, échelle, miroir et loupe, avec, comme capacité, une tige métallique exposée aux émanations et au rayonnement de la cloche métallique radioactivée placée sur le plateau de l'appareil. Dans la cloche en expérience est introduite une cloche métallique trouée, formant écran-grille, que rayons et émanations doivent traverser pour atteindre la tige électrisée. Par ce dispositif nous avons reconnu que si l'on alterne successivement les signes de la charge on a toujours deux courbes de désactivation si cloche et écran, reliés métalliquement par le plateau de l'appareil, sont de métaux différents. La distance qui sépare les deux courbes est d'autant plus grande que les deux métaux s'approchent davantage des

---

<sup>(1)</sup> Remarque de M. Hadamard. — Plusieurs des résultats définitivement acquis dans la Note qui précède figurent également, ainsi qu'il est parvenu à notre connaissance, dans un Mémoire de M. Denjoy, en cours d'impression depuis un certain temps. La priorité n'en appartient cependant pas moins incontestablement à M. Khintchine.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1968.



extrêmes opposés de la série de Volta. Nous avons appelé *effet a* celui produit par la cloche en cuivre lorsque l'écran est en zinc; en ce cas la courbe des décharges positives est la plus élevée, ces décharges étant les plus rapides; *effet b* celui produit par la cloche en zinc avec l'écran en cuivre où la courbe des décharges négatives est plus élevée que celle des positives. Dispositifs: figures 2 et 5 pour *effet a*, figures 8 et 11 pour *effet b*.

Partant de la théorie du contact d'après laquelle le zinc émet des ions positifs et le cuivre des ions négatifs, nous avons voulu voir si l'intervention de la radioactivité induite pouvait confirmer cette hypothèse en manifestant le phénomène séparément, c'est-à-dire sans la présence simultanée des deux métaux. Pour ce but nous avons construit un écran-cloche troué, en carton. Or l'expérience a montré que les cloches Zn et Al donnaient l'effet *b*, tandis que les cloches en cuivre ou en laiton ne donnaient point l'effet *a* qu'on attendait. En recherchant la cause de cette anomalie nous avons découvert que le plateau en laiton de l'appareil jouait le rôle du deuxième métal, bien qu'en contact direct avec la cloche qu'il supporte. En effet, plaçant sur le même plateau, mais isolé de lui par un diélectrique, un disque Zn ou Al, l'effet *a* se produisit immédiatement.

Nous venons de constater ainsi que l'effet Volta se manifeste également par la seule intervention d'un couple de Volta en contact direct. Cloche Cu sur disque Zn ou Al donne effet *a* (*fig.* 3 et 6); cloche Zn ou Al sur disque Cu donne effet *b* (*fig.* 9 et 12).

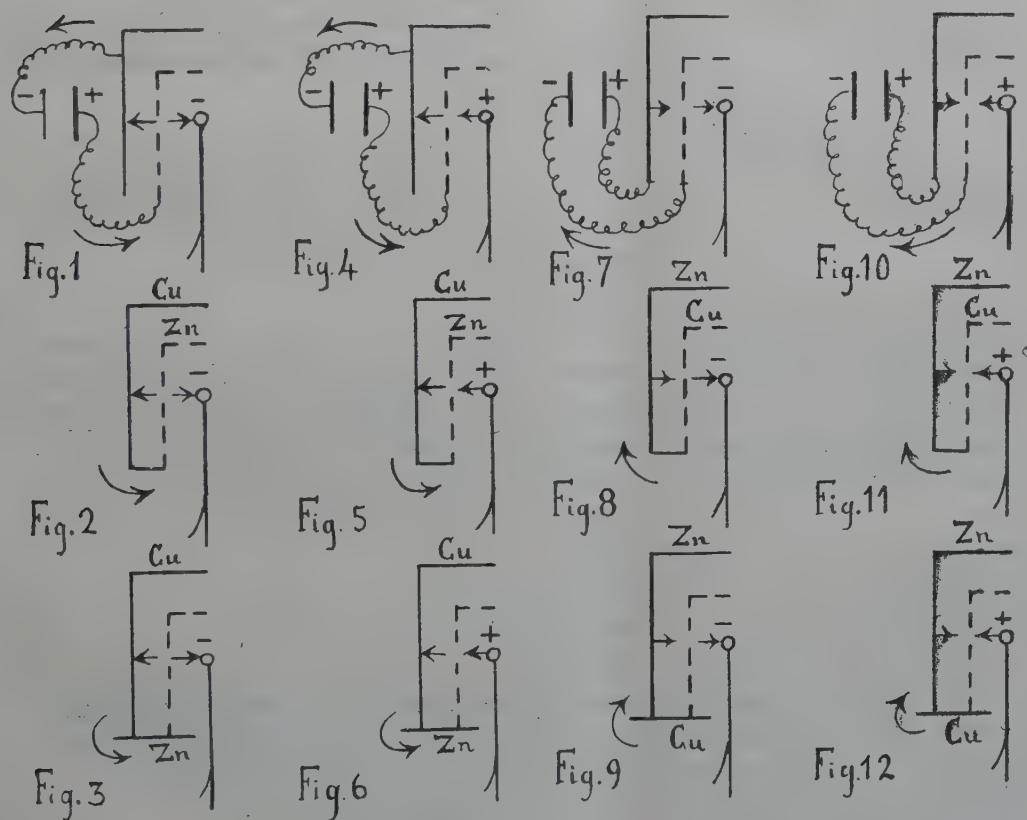
Frappés par cette intervention si évidente du couple voltaïque, nous nous demandâmes si le courant d'un élément de pile pourrait produire les mêmes effets. Pour vérifier la chose nous nous sommes servis d'un élément Zn, eau salée, Pt, en ajoutant au platine du charbon de cornue pour retarder la polarisation et pour augmenter la surface de l'électrode positive et par là le potentiel de la pile.

L'expérience a confirmé pleinement notre hypothèse. Sans l'intervention du courant de la pile, cloche et écran étant du même métal et placés sur un disque isolant, on obtient une seule courbe de désactivation. Dès qu'on fait passer le courant entre la cloche et l'écran la courbe se dédouble immédiatement. On a l'effet *a* avec le dispositif indiqué schématiquement par les figures 1 et 4 avec décharges positives plus rapides. On a au contraire l'effet *b* en renversant le sens du courant, comme l'indique le dispositif dans les figures 7 et 10.

Nous considérons ce deuxième fait nouveau comme ayant une importance capitale pour l'étude de notre effet Volta, car il permet par compa-



raison directe d'expliquer les faits précédemment constatés par nous. En effet, si l'on examine nos dessins schématiques, on voit que les dispositifs en colonne verticale des figures 1, 2, 3, qui produisent un effet identique, sont expliqués par la marche du courant de la pile indiquée dans la figure 1. De même les flèches qui indiquent le sens du courant dans le dispositif de la figure 4 montrent ce qui doit se passer dans les dispositifs des figures 5 et 6; ainsi la figure 7 donne les mêmes indications pour les figures 8 et 9, et enfin la figure 10 pour les figures 11 et 12. On y voit que, lorsque les lignes de force de la charge sont dirigées dans le sens du courant, la décharge est rapide et qu'elle est lente lorsqu'il y a opposition.



Ces explications dues à *l'effet pile*, introduit si heureusement dans notre dispositif, nous semblent déjà suffisantes pour établir que, soit dans le cas des électrodes séparées par de l'air contenant les émanations et le rayonnement de la radioactivité induite, soit dans celui des électrodes en contact



direct entre elles, mais en contact aussi avec les activités radioactives et toujours sous l'influence d'une charge électrostatique, il y a production d'un courant. Nos expériences montrent que ce qui se passe dans chacun des cas étudiés est un courant qui part toujours de l'électrode Zn, de façon que le milieu radioactif se comporte précisément comme l'électrolyte d'une pile. La théorie chimique semble donc l'emporter sur la théorie du potentiel spécifique. La question reste pourtant encore ouverte et nous continuerons à en poursuivre l'étude à l'aide du dispositif que nous venons de décrire, guidés par les résultats qu'il nous a déjà fournis.

PHYSIQUE. — *Loi de rayonnement intégral et le rendement lumineux des métaux à hautes températures.* Note <sup>(1)</sup> de M. THADÉE PECZALSKI.

Considérons les fonctions

$$(1) \quad R_1 = \int_0^{\lambda_1} \varepsilon' d\lambda : \int_0^{\infty} \varepsilon' d\lambda,$$

$$(2) \quad R_2 = \int_{\lambda_1}^{\infty} \varepsilon' d\lambda : \int_0^{\infty} \varepsilon' d\lambda;$$

$\varepsilon'$  est le pouvoir émissif du métal étudié et  $\lambda_1$  une longueur d'onde donnée. La loi de Kirchhoff donne  $\varepsilon' = A\varepsilon$ , où  $A$  est le pouvoir absorbant du métal pour la longueur d'onde  $\lambda$  et  $\varepsilon$  le pouvoir émissif du corps noir. Appelons  $A_1$  le pouvoir absorbant moyen entre 0 et  $\lambda_1$  et  $A_2$  le pouvoir absorbant moyen entre  $\lambda_1$  et  $\infty$ . Les expressions (1) et (2) s'écrivent

$$(1)' \quad R_1 = A_1 \int_0^{\lambda_1} \varepsilon d\lambda : \int_0^{\infty} \varepsilon' d\lambda,$$

$$(2)' \quad R_2 = A_2 \int_{\lambda_1}^{\infty} \varepsilon d\lambda : \int_0^{\infty} \varepsilon' d\lambda.$$

L'énergie rayonnée totale du corps est une fonction de la température, fonction que nous écrivons

$$(3) \quad E = \int_0^{\infty} \varepsilon' d\lambda = \sigma T^n.$$

Nous allons établir une relation entre  $R_1$ ,  $\frac{A_1}{A_2}$  et l'exposant  $n$  de la formule (3); pour cela prenons les dérivées de  $R_1$  et  $R_2$  par rapport à  $E$ , nous

---

(1) Séance du 14 février 1916.



trouvons

$$(4) \quad \frac{dR_1}{dE} = \frac{dR_1}{dT} \frac{dT}{dE} = A_1 \frac{T \int_0^{\lambda_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} d\lambda - n \int_0^{\lambda_1} \varepsilon d\lambda}{n E^2},$$

$$(5) \quad \frac{dR_2}{dE} = A_2 \frac{T \int_{\lambda_1}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} d\lambda - n \int_{\lambda_1}^{\infty} \varepsilon d\lambda}{n E^2}.$$

$R_1 + R_2 = 1$ , par conséquent  $\frac{dR_1}{dE} = -\frac{dR_2}{dE}$ , d'où, en divisant (4) par (5),

$$(6) \quad -\frac{A_1}{A_2} = \frac{T \int_{\lambda_1}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} d\lambda - n \int_{\lambda_1}^{\infty} \varepsilon d\lambda}{T \int_0^{\lambda_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} d\lambda - n \int_0^{\lambda_1} \varepsilon d\lambda}.$$

Nous pouvons calculer  $n$  à l'aide de (6) de la manière suivante : écrivons (1)

$$(1)'' \quad R_1 = \frac{\int_0^{\lambda_1} \varepsilon' d\lambda}{\int_0^{\lambda_1} \varepsilon' d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\infty} \varepsilon' d\lambda}.$$

Nous avons, d'autre part,

$$(7) \quad \frac{\int_0^{\lambda_1} \varepsilon' d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\infty} \varepsilon' d\lambda} = \frac{A_1 \int_0^{\lambda_1} \varepsilon d\lambda}{A_2 \int_{\lambda_1}^{\infty} \varepsilon d\lambda}.$$

De (1)'' et (7) on tire

$$(8) \quad \frac{A_1}{A_2} = \frac{R_1}{1 - R_1} \frac{\int_{\lambda_1}^{\infty} \varepsilon d\lambda}{\int_0^{\lambda_1} \varepsilon d\lambda};$$

$\varepsilon$  des corps noirs est donné par la formule de Wien  $\varepsilon = B\lambda^{-5} e^{-\frac{a}{\lambda T}}$  et  $R_1$  peut être déterminé expérimentalement pour chaque corps.

Nous avons mesuré  $R_1 = 0,032$  pour  $\lambda_1 = 0^{\mu},65$  et  $T = 2173^{\circ}$  pour le filament de tantale (1), d'où nous calculons

$$\frac{A_1}{A_2} = 3,3 \quad \text{et} \quad n = 4,17 \quad (\lambda_1 = 0,65 \mu).$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 168.

Afin d'étendre le calcul nous avons mesuré le quotient  $R_1$  à l'aide d'un calorimètre conductible (décrit dans une Note précédente) rempli d'eau dont la limite de transparence  $\lambda_1$  est approximativement  $1\mu$ . L'expérience donne  $R_1 = 168$ , d'où tout calcul fait

$$\frac{A_1}{A_2} = 1,64 \quad \text{et} \quad n = 4,26 \quad (\lambda_1 = 1\mu).$$

L'écart entre les valeurs des  $n$  trouvées peut être attribué à ce que la limite de transparence de l'eau n'est pas rigoureusement définie.

Les valeurs de  $\frac{A_1}{A_2}$  cadrent assez bien avec les courbes de  $A$  déterminées par les mesures directes de M. Couley <sup>(1)</sup>.

Nous trouvons la loi du rayonnement intégral du tantale

$$E = \sigma T^{4,2};$$

la connaissant, nous sommes en mesure de calculer le rendement lumineux du tantale pour une limite quelconque du spectre visible. Nous trouvons à la température  $T = 2173^\circ$ , pour  $\lambda_1 = 0,76$ ,  $R_1 = 0,061$ , alors que les mesures directes de Forsythe donnent  $R_1 = 0,037$  et Houston  $R_1 = 0,067$ .

Appliquant le même raisonnement au rayonnement du graphite, nous trouvons que ce rayonnement obéit sensiblement à la loi de Stefan <sup>(2)</sup>, car  $R_1$  de ce corps déterminé par plusieurs auteurs est de 0,029 pour  $\lambda_1 = 0,76$  et  $T = 2173^\circ$  et le calcul donne le même nombre pour le rendement lumineux des corps noirs; et puisque aussi  $A_1 = A_2$  d'après (8), nous concluons que *le pouvoir émissif du graphite est, à un facteur constant près, celui des corps noirs*.

On voit, d'après ce qui précède, que la valeur de l'exposant  $n$  de (3) influe beaucoup sur le rendement lumineux  $R_1$ . Nous donnons ici le Tableau des  $R_1$  qui correspondent à différentes valeurs de  $n$  pour  $T = 1900^\circ\text{C}$ . et  $\lambda_1 = 0,76$ :

$n$ .....	1.	4,2.	4,4.	4,6.	4,8.	5.	10.
$R_1 \cdot 10^2$ .....	2,8	6,1	9,4	12,7	16	19,3	100

$R_1$  peut donc être défini par le calcul. Nous trouvons aussi que, pour que le rendement lumineux d'un corps rayonnant soit l'unité à la température de  $1900^\circ\text{C}$ ., il faut que l'énergie rayonnée totale de ce corps soit proportionnelle à la dixième puissance de sa température absolue.

<sup>(1)</sup> *Astrophys. Journal*, t. 1, 1913, p. 164-182.

<sup>(2)</sup> Ce qui était observé par les mesures directes de MM. Féry et Chéneveau (*Journ. de Phys.*, t. 9, 1910, p. 397).



CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode thermo-électrique pour l'étude de l'allotropie du fer ou d'autres métaux.* Note <sup>(1)</sup> de M. C. BENEDICKS, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans un circuit fermé, constitué par un métal homogène, on admet qu'aucun changement de température, quel qu'il soit, ne donne lieu à une force électromotrice susceptible de donner un courant.

Également, si le métal possède un point d'allotropie à deux phases et qu'une partie du circuit soit chauffée, d'une manière stationnaire, au delà de ce point, aucune force électromotrice ne résultera; en effet, les différences de potentiel éventuelles des deux phases s'annuleront par raison de symétrie.

Si, au contraire, l'élévation de température n'est pas stationnaire, les deux surfaces de contact entre les phases admises pourront avoir une légère différence de température, ce qui pourra donner lieu à une force électromotrice. Admettons, tout spécialement, que la zone chauffée se déplace à vitesse constante le long du circuit. La température de transition allotropique étant toujours un peu plus élevée en chauffant qu'en refroidissant (Osmond), une force électromotrice constante sera mise en jeu; elle dépendra de la direction du déplacement, de la grandeur de cette hystérésis et du pouvoir thermo-électrique entre les deux phases.

En effet, depuis longtemps, M. F.-T. Trouton <sup>(2)</sup> a constaté qu'un courant thermo-électrique se forme dans un fil de fer qu'on promène dans un bec à gaz, phénomène interprété à juste titre comme dépendant d'une hystérésis thermo-électrique <sup>(3)</sup>.

Or je me suis demandé si cet effet ne pourra pas être mis à profit pour des mesures quantitatives, aussi bien lorsqu'il s'agit d'allotropie à deux phases (seul cas considéré depuis longtemps), que dans le cas d'allotropie à une phase, signifiant un équilibre interne (A. Smits) qui a pour le présent encore plus d'intérêt <sup>(4)</sup>.

L'arrangement expérimental adopté est d'une grande simplicité. Au moyen d'un

<sup>(1)</sup> Séance du 14 février 1916.

<sup>(2)</sup> *Proc. Roy. Dublin Soc.*, t. 3, 1887.

<sup>(3)</sup> Voir W.-F. BARRETT, *Sci. Trans. Roy. Dublin Soc.*, 2<sup>e</sup> série, t. 7, p. 127; *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. 49, 1900, p. 309.

<sup>(4)</sup> Voir C. BENEDICKS, *Journ. of the Iron and Steel Inst.*, t. 1, 1914, p. 434.

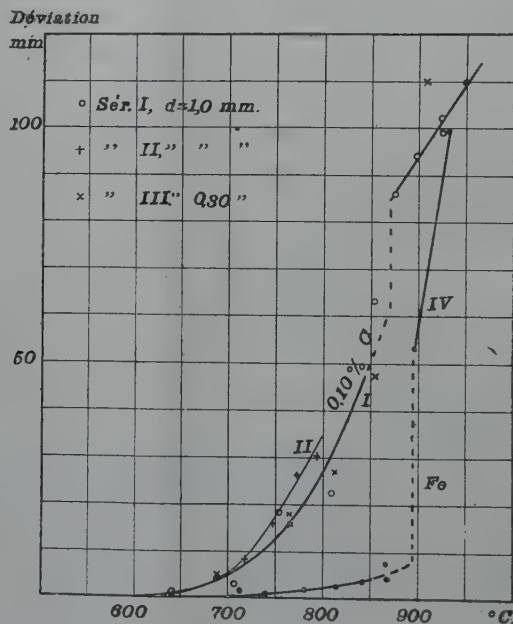
mouvement (de grammophone), le fil métallique à étudier, tendu par des poids, est entraîné à la vitesse constante ( $1^{\text{mm}},6$  par seconde) dans l'une ou l'autre direction, à travers un petit four électrique, dont la température centrale est mesurée avec un couple Le Chatelier; les bouts libres du fil communiquent, à température invariable, à un galvanomètre à miroir de sensibilité moyenne ( $1^{\text{mm}}$  correspondait à  $5,6$  microvolts).

Le fil de fer étudié principalement était étiré d'un fer de Kohlswa à 0,10 pour 100 de carbone, d'une remarquable pureté. Selon l'analyse exécutée au laboratoire des usines de Kohlswa, la composition est la suivante, en pour 100 :

$$C = 0,10; \quad Si = 0,014; \quad Mn = 0,03; \quad Ph = 0,026; \quad S = 0,007.$$

En remplaçant le fil de fer par un fil de cuivre, aucune déviation du galvanomètre ne s'observait. Les déviations indiquées ci-dessous sont la moitié des différences des lectures qui s'obtenaient en renversant le sens du mouvement.

La première série de mesure (petits cercles) est résumée par la courbe brisée I (voir figure). On voit que l'effet est très fort et suit une ligne droite,



aux températures au-dessus de  $875^{\circ}$ ; on peut dire que  $A_3$  est nettement accusé par une discontinuité. Cependant, l'effet est également très considérable au-dessous de  $875^{\circ}$ , et peut même être discerné vers  $600^{\circ}$ . La précision de cette série ne suffisant pas pour faire voir si, entre ces températures, l'augmentation se fait d'une manière continue, ou avec une discontinuité à  $A_2$  ( $768^{\circ}$ ), une autre série (II, petites croix verticales) a été



exécutée dans l'intervalle 700°-800°. Il n'y a aucune indication de discontinuité.

Dans une série de contrôle (III, croix diagonales), le fil avait été étiré au diamètre de 0<sup>mm</sup>,30, ce qui se fait facilement et sans recuit, grâce à la souplesse extraordinaire de ce fer. La concordance est assez bonne, ce qui montre que la légère oxydation qui se faisait dans le tube capillaire en silice fondue qui protégeait le fil n'a pas d'influence sensible.

Ne disposant pas de fer filiforme à une moindre teneur en carbone, je me suis tiré d'affaire de la manière suivante, en employant un mince échantillon (0<sup>mm</sup>,15) du fer remarquablement pur étudié par MM. J.-E. Stead et H.-C.-H. Carpenter (<sup>1</sup>), que j'avais obtenu de M. Carpenter.

L'échantillon ayant été arrondi, on en a découpé, avec des ciseaux, une bande large de 1<sup>mm</sup>,3 environ et suffisamment longue, qui ensuite était décourbée et, pour augmenter la stabilité, repliée transversalement.

Les déterminations qu'a données cette bande, qui ne pouvait pas être tendue suffisamment pour obtenir un mouvement très régulier, sont indiquées par des points ronds. On voit que l'effet est considérablement plus faible, ce qui se marie bien à l'influence connue retardatrice des impuretés, qui sont ici minimes. Mais, qualitativement, l'effet est le même.

Il était intéressant de constater que, tandis que la vitesse de translation avait très peu d'influence pour le fer à 0,10 de carbone, les déviations augmentaient, pour le fer le plus pur, lorsque la vitesse était plus grande que la vitesse normale.

En somme, un chauffage local se déplaçant le long d'un fil métallique constitue une méthode de détermination hystérétique, utile pour l'étude des changements moléculaires des métaux.

On a constaté, pour le fer, que  $A_3$  est très nettement accusé par cet effet thermo-électrique; pour  $A_2$ , au contraire, on n'a trouvé aucune discontinuité.

L'allure des courbes de cet effet ressemble à celle de la dilatation en ce que tous les deux appartiennent au type II :  $\dot{\alpha}$  (<sup>2</sup>); elle donne un appui supplémentaire à la théorie de l'allotropie du fer avancée par l'auteur, partiellement en accord avec des vues antérieures d'Osmond, Belloë, H. Le Chatelier et P. Weiss, et appuyée par M. K. Honda (<sup>3</sup>) dans des travaux très soignés.

---

(<sup>1</sup>) *Journ. of the Iron and Steel Inst.*, t. 2, 1913, p. 119.

(<sup>2</sup>) C. BENEDICKS, *Journ. of the Iron and Steel Inst.*, t. 2, 1912, p. 242.

(<sup>3</sup>) *Journ. of the Iron and Steel Inst.*, t. 1, 1915, p. 199; *Sc. Reports of the Tohoku Imp. Univ.*, t. 4, 1915, p. 169.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur le tétanos tardif.*

Note de MM. LÉON BÉRARD et AUGUSTE LUMIÈRE, présentée par M. Roux.

M. P. Bazy a présenté à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 24 janvier 1916, une Note sur le tétanos tardif dans laquelle il résume et confirme les publications antérieures que nous avons faites sur le même sujet, d'abord à l'Académie de Médecine <sup>(1)</sup>, puis dans le *Lyon chirurgical* <sup>(2)</sup>.

Cet auteur nous apprend que le tétanos a pu se montrer 50 jours après la blessure, sans qu'on puisse incriminer une contamination au cours du traitement; or nous avons signalé <sup>(3)</sup> antérieurement des cas où les premiers symptômes tétaniques ne se sont révélés que 56, 68 et 94 jours après la blessure.

Dans des cas dernièrement observés par nous, ces délais ont été de 84, 90 et même 102 jours.

M. Bazy ne semble pas avoir été frappé par les caractères cliniques particuliers du tétanos retardé. Nous avons montré cependant que la gravité de la maladie de cette forme de tétanos n'est pas en général fonction, comme dans le tétanos précoc, de la rapidité avec laquelle les symptômes se déroulent, ni de leur intensité aux premiers jours de leur manifestation.

La lenteur évolutive habituelle du tétanos tardif, sa marche insidieuse, lente, souvent sans crises spasmodiques, avec seulement des contractures permanentes, progressives, nous ont fait supposer que le résidu d'immunisation résultant d'injections de sérum antérieures pouvaient en masquer certains symptômes.

Enfin, M. Bazy arrive à cette conclusion que, pour éviter le réveil des phénomènes infectieux, il est indiqué de répéter les injections de sérum tous les huit jours pendant un mois après la blessure, lorsqu'on a affaire à des plaies suppurantes. Cette sage mesure prophylactique, souvent proposée déjà, est cependant insuffisante.

---

<sup>(1)</sup> LÉON BÉRARD et AUGUSTE LUMIÈRE, *Sur le tétanos tardif* (Académie de Médecine, séance du 31 août 1915).

<sup>(2)</sup> LÉON BÉRARD et AUGUSTE LUMIÈRE, *Sur le tétanos tardif* (*Lyon chirurgical*, 1<sup>er</sup> octobre 1915).

<sup>(3)</sup> LÉON BÉRARD et AUGUSTE LUMIÈRE, *L'évolution clinique du tétanos tardif survenant après l'injection préventive du sérum* (*Lyon chirurgical*, 1<sup>er</sup> octobre 1915).



L'immunité ne persistant que pendant 15 jours environ après la dernière piqûre de sérum, il en résulte qu'au bout de 45 jours les blessés ne sont plus protégés par les inoculations antérieures. Or, nous avons observé nous-mêmes 10 cas dans lesquels l'éclosion du tétanos est survenu plus de 50 jours après la blessure.

C'est pour ce motif que nous avons préconisé *d'administrer une nouvelle dose de sérum antitétanique toutes les fois qu'une intervention chirurgicale doit être entreprise, qui peut provoquer la libération de produits septiques latents dans les plaies suspectes.*

Au début de la guerre, avant l'application de cette règle, nous avons pu constater 4 cas de tétanos tardif sur 450 interventions pour des plaies de guerre suppurées et, depuis le mois de juillet 1915, nous faisons pratiquer systématiquement une nouvelle injection antitétanique avant toute opération portant sur des tissus qui avaient été le siège de plaies suppurées; or nous n'avons plus constaté un seul cas de tétanos tardif parmi nos opérés de cette classe, dont le nombre dépasse 500.

A la suite de nos observations personnelles sur le tétanos, qui portent sur plus de 60 cas, que nous avons suivis et traités, nous voulons conclure, comme M. Bazy, par un vœu :

Cette terrible maladie rentrant dans la catégorie des *maladies évitables*, nous souhaitons que l'application de la mesure que nous avons préconisée soit généralisée; ce serait la disparition définitive des cas de tétanos tardifs post-opératoires qui subsistent presque seuls depuis que les injections préventives sont systématiquement faites chez tous les blessés, immédiatement après leurs blessures.

ZOOLOGIE. — *Sur les causes du chambrage et sur l'entretien raisonné des bancs d'huîtres naturels.* Note (1) de MM. C. HOULBERT et C. GALAINE, présentée par M. Edmond Perrier.

Dans la baie de Cancale, les huîtres chambrées se rencontrent aujourd'hui en très grand nombre sur les bancs naturels; lorsqu'on transporte ces huîtres sur les étalages, qui sont, comme on le sait, dans le lit de la vieille rivière et où les courants amènent, à mer descendante, presque toutes les

---

(1) Séance du 14 février 1916.



eaux douces de la baie, les conditions de nutrition sont très améliorées, le chambrage n'augmente plus; pratiquement on admet même qu'il disparaît par l'affaïssement progressif des cloisons sous la pression du corps de l'huître.

Si considérable qu'on la suppose, la quantité de nourriture organique, apportée en un point donné par l'eau de mer, n'est pas illimitée. Imaginons que cette nourriture soit suffisante pour entretenir en bon état de santé 10 000 huîtres par décamètre carré; il est clair que si ce nombre vient à être dépassé, les huîtres insuffisamment alimentées commenceront à maigrir et l'amaigrissement ira toujours en augmentant. L'avenir des bancs se trouvera donc, de ce fait, compromis et ainsi peut s'expliquer la disparition brusque de certains gisements, signalée par les pêcheurs du pays.

La dépendance étroite existant entre la population des bancs et celle de la nourriture planctonique n'est pas spéciale à la baie de Cancale; mais là, en raison des courants et des conditions bathymétriques toutes particulières, elle règle l'évolution ontogénique des bancs d'une façon plus rigide que partout ailleurs. On peut dire qu'à l'heure actuelle, par suite d'une exploitation de moins en moins intensive, l'agglomération des huîtres, sur les bancs naturels de Cancale, est beaucoup trop considérable; le chambrage en est la conséquence et ce signe montre que nous nous acheminons petit à petit vers une crise nouvelle d'anéantissement.

Si, sur les bancs trop peuplés, la nourriture organique devient de plus en plus insuffisante, il n'en est pas de même pour la nourriture minérale; les huîtres trouvent, en effet, toujours assez de calcaire dans l'eau de mer pour édifier leur coquille; mais alors il arrive un moment où l'équilibre se trouve rompu entre l'accroissement simultané du corps et celui des valves; l'habitation devient trop grande pour l'occupant; ces huîtres, mal nourries, dépérissent, s'étiolent, maigrissent; leur coquille reste mince, très fragile <sup>(1)</sup> et se chambre; le manteau se décolle sur une certaine étendue, dans la région de la cavité uncinale; une mince cloison de nacre est sécrétée qui isole la chambre et ramène ainsi l'intérieur aux dimensions convenables pour que l'huître ne retienne, entre ses valves, que la quantité d'eau de mer qui lui est strictement nécessaire.

Sur les bancs naturels où sévissent aussi de mauvaises conditions économiques, on observe des huîtres chambrées de tous les âges, depuis les plus petites, qui n'ont pas encore 2<sup>cm</sup> de diamètre, jusqu'aux vénérables « pieds

---

(1) La *conchyoline* est en trop petite quantité par rapport à la substance minérale.



de cheval », dont l'âge dépasse probablement 25 ans. Comme, d'autre part, toutes les huîtres d'un gisement se trouvent soumises aux mêmes privations, on a été amené à considérer le chambrage comme une affection *épidémique*; « cette maladie, dit M. Roché, se propage rapidement à tous les mollusques qui vivent sur le même sol ». Il n'en saurait être autrement; mais, répétons-le, dans ce cas, la cause de la maladie, c'est la famine.

Nous trouvons encore une preuve que l'alimentation insuffisante est bien la cause du chambrage dans ce fait que les huîtres dites *vagabondes*, comme celles que l'on rencontre isolées ou en petites colonies sporadiques à l'entrée des estuaires de la baie (rivière du Vivier, rivière de Saint-Benoît-des-Ondes), ne sont jamais (ou presque jamais) chambrées; ici, en effet, la concurrence vitale ne s'exerce pas, parce que ces huîtres sont en petit nombre et placées dans un milieu très nutritif où les courants amènent le doucin en grande abondance.

Le chambrage des huîtres comporte un certain nombre de conséquences d'ordre économique et d'ordre biologique.

Au point de vue économique on doit reconnaître que l'huître chambrée est maigre, peu savoureuse et de faible valeur alimentaire; si, par surcroît, en la mangeant, on vient à crever la chambre, le liquide qui s'échappe communique au mollusque un goût âcre, très désagréable. Pour toutes ces causes il est à craindre que la consommation des huîtres de Cancale ne vienne à se restreindre, et qu'ainsi se trouve menacée une industrie naturelle qui, mieux comprise et rationnellement organisée, devrait être une source de grandes richesses pour tous les habitants de la baie.

Au point de vue biologique, nous croyons qu'on peut attribuer aux huîtres chambrées quelques-uns des accidents pathologiques signalés par les auteurs dans ces dernières années. Pourtant, il convient de dire que l'huître chambrée n'est pas forcément dangereuse; elle ne le devient que lorsque la vase envahit les chambres, apportant avec elle tous les germes infectieux qui grouillent sur le sol; mais, même dans ce cas, la consommation des huîtres chambrées peut encore avoir lieu sans inconvénients, si l'on prend soin de bien respecter la chambre en les ouvrant.

Puisque le chambrage provient d'une pénurie de nourriture organique, il faudra donc, pour l'éviter :

a. Diminuer périodiquement la population des bancs par une exploitation rationnelle basée sur leur puissance de production; la méthode de la coupe réglée ne peut pas s'appliquer à tort et à travers, à tous les bancs du littoral.



b. Encourager une pratique qui nous paraît en premier lieu recommandable : celle de débarrasser les bancs actuels des grosses huîtres vieilles et débilitées qui les encombrent ; ces grosses huîtres ne sont plus vendables <sup>(1)</sup> ; les pêcheurs les considèrent comme stériles et, de fait, si elles ne peuvent plus donner de naissain, la nourriture qu'elles absorbent est sans profit pour la colonie.

c. Draguer le sol de temps en temps et chaluter les fonds de pêche autour des bancs naturels, dans toute l'étendue de la baie ; les pêcheurs ont reconnu qu'à la suite de ces pratiques les huîtres prospèrent mieux parce que, du fait des vases remuées, l'eau de mer leur apporte un supplément d'alimentation azotée : rhizopodes, navicules, etc.

La séance est levée à 15 heures et demie.

G. D.

---

#### ERRATA.

---

(Séance du 3 janvier 1916.)

Note de M. *Paul Godin*, Formule individuelle de croissance physique pour les enfants des deux sexes :

Page 50, ligne 4 du texte, *au lieu de* courbe totale de la croissance, *lire* courbe totale de sa croissance.

Page 51, ligne 10, *au lieu de*  $\frac{O}{C}$ , *lire*  $\frac{O}{V}$ .

---

(<sup>1</sup>) A cause de leur poids, le transport en serait trop onéreux.

---